

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-122347

(43)Date of publication of application : 28.04.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/10  
G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 9/107  
G03G 15/06  
G03G 15/08  
G03G 21/10

(21)Application number : 10-295768

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 16.10.1998

(72)Inventor : ARATAIRA FUMIHIRO  
YOSHIZAKI KAZUKI

## (54) IMAGE FORMING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a method for forming an image without causing an incomplete cleaning even when a spherical toner is used.

SOLUTION: An image is formed through an electrifying step, a latent image forming step, a developing step, a transferring step and a cleaning step in which a residual toner after image transfer is recovered with a cleaning blade. The developer used in the developing step contains a spherical carrier, a spherical toner and an additive having 1-8  $\mu\text{m}$  volume average particle diameter, a shape factor SF-1 of  $>140$  and a shape factor SF-2 of  $>130$ . The additive occupies 0.5-15% on the basis of the carrier volume at the beginning of image formation.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-122347

(P2000-122347A)

(43) 公開日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 G	9/10	G 0 3 G	2 H 0 0 5
	9/08	15/06	1 0 1
	9/087	9/08	2 H 0 3 4
	9/107		2 H 0 7 3
	15/06		3 7 1
			2 H 0 7 7
			3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-295768

(22) 出願日 平成10年10月16日 (1998. 10. 16)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 荒平 文弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 吉▲崎▼ 和巳

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100069877

弁理士 丸島 健一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 球形トナーを使用してもクリーニング不良を起こさない画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 帯電工程、潜像形成工程、現像工程、転写工程及びクリーニングブレードにより転写残トナーを回収するクリーニング工程を有する画像形成方法において、該現像剤として、i) 球形キャリア、i i) 球形トナー及びi i i) 体積平均粒径が1~8  $\mu$ mであり、形状係数SF-1 (A1) 及びSF-2 (A2) が下式を満たし、画像形成の開始時にはキャリアの体積を基準として0.5~15%含有されている添加剤；

A1>140、A2>130

を有する現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を有する感光体を帯電させる工程；像露光を行なうことにより該感光体上に静電潜像を形成する潜像形成工程；現像剤担持体に担持されたキャリア、トナー及び添加剤を有する現像剤により該静電潜像を現像する現像工程；現像工程において現像されたトナー画像を転写材に転写する転写工程；転写工程後、感光体上に残余するトナーを、該感光体に圧接したクリーニングブレードにより回収するクリーニング工程を有する画像形成方法において、該現像剤として、

i) 形状係数SF-1 (C1) 及びSF-2 (C2) が下式を満たすキャリア；

$$100 < C1 \leq 140 \quad , \quad 100 < C2 \leq 130$$

ii) 形状係数SF-1 (T1) 及びSF-2 (T2) が下式を満たすトナー；

$$100 < T1 \leq 140 \quad , \quad 100 < T2 \leq 130$$

iii) 体積平均粒径が $1 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、形状係数SF-1 (A1) 及びSF-2 (A2) が下式を満たし、画像形成の開始時にはキャリアの体積を基準として0.5～15%含有されている添加剤；

$$A1 > 140 \quad , \quad A2 > 130$$

を有する現像剤を用い、該添加剤を感光体に逐次移行させながら画像形成を行なうことを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 該添加剤が、体積粒度分布において $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粒子を30%以上含有していることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 画像形成の開始時における該添加剤の含有量が、キャリアの体積を基準として2～10%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 該添加剤が、クリーニングブレード部に留まり、クリーニング助剤として働くことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 該トナーが、重合法によって製造された重合トナーであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 該キャリアの体積平均粒径が、 $15 \sim 60 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項7】 該キャリアが、結着樹脂中に金属化合物粒子を分散させた磁性粒子分散型樹脂キャリアであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項8】 該金属化合物粒子が、強磁性金属化合物粒子及び非磁性金属酸化物粒子を有していることを特徴とする請求項7に記載の画像形成方法。

【請求項9】 該強磁性金属化合物粒子がマグネタイトを有しており、非磁性金属酸化物粒子がヘマタイトを有していることを特徴とする請求項8に記載の画像形成方法。

【請求項10】 該磁性粒子分散型樹脂キャリアが、表面層を有していることを特徴とする請求項7乃至9のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項11】 該キャリアの飽和磁化が、 $20 \sim 90 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項12】 該キャリアの体積抵抗値が、 $10^7 \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 該添加剤の飽和磁化が、 $20 \sim 90 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該添加剤の体積抵抗値が、 $10^7 \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該現像工程において、感光体と現像剤担持体とが、その対向部で同方向に回転していることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 該現像工程が、反転現像で行われることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項17】 該現像工程において、現像剤担持体に直流電圧に交流電圧を重ねた現像バイアスを印加することを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光体上に残存する球形トナーをクリーニングブレードでクリーニングしても、すり抜け等のクリーニング不良を引き起こさない画像形成方法に関し、プリンター、複写機、ファクシミリなどの電子写真装置に適用される。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真方法としては米国特許2297691号明細書、特公昭42-23910号公報、及び特公昭43-24748号公報等種々の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、ついで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー画像を転写した後、熱・圧力などにより転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。また、転写材上に転写されずに感光体上に残ったトナー粒子はクリーニング工程により除去される。

【0003】従来、感光体上に残った転写残トナーのク

リーニング装置としては、ゴムなどの弾性材料からなるクリーニングブレードを、転写部位よりも下流側に配設してこれを感光体に圧接し、この位置に到来する残留トナーを除去するように構成したものや、磁性粒子担持体上で磁性粒子を穂立ちさせた磁気ブラシを感光体に接触させて転写残トナーを除去するような構成が提案されている。

【0004】しかしながら磁気ブラシを用いたクリーニング手段は構成が複雑であり、コストも高く、またクリーニング装置も大型化してしまい、近年の要望の低コスト、小型化の観点からは不利な構成である。

【0005】従ってクリーニングブレードを用いた方が、構成が簡単で低コストであり、また小型化も可能であり、トナー除去機能も優れているので広く実用されている。

【0006】このようなクリーニング装置のクリーニングブレードは通常ポリウレタンゴムのような弾性材料からなる板状部材で構成されており、感光体表面に圧接しているエッジでトナーをかき取るが、トナーは感光体に静電吸着力によって強く付着しているため、これを機械的にかき取るには、感光体の走行方向に対抗するようにブレードを配置したほうがよりトナーを掻き取る効果があり好ましい。

【0007】また近年の少スペース化に伴う廃トナー低減化や、画像の高画質化の観点から高転写性トナーが要望されている。

【0008】これらの目的を達成するために各々の観点から種々の検討がなされており、形状が球形のトナーの方が、従来の異形のトナーに比べて高転写性を有しているという事が見いだされている。

【0009】しかしながら、球形トナーを用いた場合、高転写といえども、少なからず転写残トナーは発生してしまうため、その転写残トナーをクリーニング装置で除去しなければならないが、クリーニング装置としてクリーニングブレードを使用すると、球形トナーは形状が丸いために、クリーニングブレードのエッジに引っかかりにくくブレードからすり抜けてしまい、クリーニング不良による画像不良が発生しやすいものであった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述したように高転写性を発揮する球形トナーを用いた場合でも、簡易で低コストなクリーニングブレードを使用して良好に転写残トナーをクリーニングでき、クリーニング不良による画像不良の発生が抑制された画像形成方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、導電性支持体上に感光層を有する感光体を帯電させる工程；像露光を行なうことにより該感光体上に静電潜像を形成する潜像形成工程；現像剤担持体に担持されたキャリア、ト

ナー及び添加剤を有する現像剤により該静電潜像を現像する現像工程；現像工程において現像されたトナー画像を転写材に転写する転写工程；転写工程後、感光体上に残余するトナーを、該感光体に圧接したクリーニングブレードにより回収するクリーニング工程を有する画像形成方法において、該現像剤として、

i) 形状係数  $SF-1$  (C1) 及び  $SF-2$  (C2) が下式を満たすキャリア；

$$100 < C1 \leq 140 \quad , \quad 100 < C2 \leq 130$$

ii) 形状係数  $SF-1$  (T1) 及び  $SF-2$  (T2) が下式を満たすトナー；

$$100 < T1 \leq 140 \quad , \quad 100 < T2 \leq 130$$

iii) 体積平均粒径が  $1 \sim 8 \mu m$  であり、形状係数  $SF-1$  (A1) 及び  $SF-2$  (A2) が下式を満たし、画像形成の開始時にはキャリアの体積を基準として 0.5～15% 含有されている添加剤；

$$A1 > 140 \quad , \quad A2 > 130$$

を有する現像剤を用い、該添加剤を感光体に逐次移行させながら画像形成を行なうことを特徴とする画像形成方法により解決される。

【0012】以下、本発明について詳細に説明する。

【0013】本発明の現像剤に含有されている添加剤は、現像工程において感光体表面に付着し、転写工程においても転写されずに、クリーニング部に到達する。クリーニング部に到達した添加剤は、クリーニングブレードのエッジ部にたまり、転写残トナーに対するクリーニングブレードのクリーニング性を向上させる。その理由は、クリーニングブレードのエッジ部に添加剤が存在すると、転写残トナーが、引っかかりやすくなり、ブレードからすり抜けていくため、クリーニング不良の発生を抑制することができるためと考えられている。

【0014】添加剤の体積平均粒径が  $1 \sim 8 \mu m$  であると、粒子が細かいため現像時において感光体上に付着しやすくなる。また転写部を通過してクリーニング部に到達した際に、この様な粒径を有する粒子は、クリーニングブレードのエッジ部にたまり、クリーニング部に到達した転写残トナーを引っかけて、転写残トナーがブレードからすり抜けるのを防止する。このためクリーニング不良の発生が抑制され、良好な画像が得られるようになる。また添加剤は、 $2 \sim 6 \mu m$  の体積平均粒径を有していることがより好ましい。

【0015】添加剤の体積平均粒径が、 $1 \mu m$  未満であるとクリーニングブレードからすり抜けやすくなりクリーニング助剤としての働きが不十分になるため好ましくなく、 $8 \mu m$  を超える場合にはクリーニングブレードにより容易にクリーニングされてしまうため、添加剤による転写残トナーの回収が十分に行われな。

【0016】また添加剤は、体積粒度分布において  $5 \mu$

m以下の粒径を有する粒子を30%以上含有していることが好ましい。含有量が30%未満である場合には、細かい粒子によるクリーニング助剤としての働きが不十分になりやすい。

【0017】尚、粒径の測定は、レーザー回折式粒度分布測定装置HEROS（日本電子製）を用いて、0.05～350μmを32対数分割して行なった。

【0018】該添加剤の形状は、形状係数SF-1（A1）、SF-2（A2）の値として140<A1、130<A2であり、好ましくは165≤A1、155≤A2である。

【0019】本発明において、形状係数SF-1、SF-2とは、日立製作所製FE-SEM（S-800）を用い1000倍に拡大した粒子像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、ニコレ社製画像解析装置（Luzex III）に導入し解析を行い下式より算出し得られた平均値を形状係数SF-1、SF-2と定義する。

【0020】

【外1】

$$SF-1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF-2 = \frac{(PERI)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

（式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIは粒子の周囲長、AREAは粒子の投影面積を示す）形状係数SF-1は粒子の丸さの度合いを示し、形状係数SF-2は粒子の凹凸の度合いを示している。

【0021】該添加剤の形状が形状係数SF-1（A1）、SF-2（A2）が140≥A1、130≥A2であると、粒子の形状が球形に近づいてしまい、クリーニングブレードに引っかかりにくくなり、すり抜けやすくなるために転写残トナーの回収性が低下してしまうので好ましくない。

【0022】また添加剤がトナーと感光体との間に入りこむことにより転写助剤としても働き、転写効率も向上する効果もみられた。

【0023】添加剤の飽和磁化値は、20～90Am<sup>2</sup>/kgであることが好ましく、より好ましくは30～75Am<sup>2</sup>/kgである。飽和磁化値が20Am<sup>2</sup>/kg未満であると、磁気力が弱いために、現像剤の搬送中に現像剤担持体表面より一度に多量の添加剤が離脱し、感光体表面全体に付着して画像不良を生じやすくなり、90Am<sup>2</sup>/kgを超える場合には、磁気力が強いために添加剤が現像工程中に感光体へ移動しづらく、クリーニング助剤としての働きが不十分になりやすい。

【0024】添加剤の電気抵抗値は、10<sup>7</sup>～10<sup>15</sup>Ωcmであることが好ましく、より好ましくは10<sup>9</sup>～10<sup>14</sup>Ωcmである。電気抵抗値が10<sup>7</sup>Ωcm未満であ

ると、感光体上の電荷が添加剤を介して流れてしまい、画像が乱れたり、欠けたりと画像不良を引き起こしやすくなり、また大量の添加剤が感光体表面に付着し、耐久性にも問題を生じやすくなる。10<sup>15</sup>Ωcmを超える場合には、転写工程において添加剤が転写剤に移行しやすく、クリーニング助剤としての働きが不十分となりやすい。

【0025】また添加剤のトナーに対する摩擦帯電極性はキャリアのトナーに対する摩擦帯電極性と同極性であることが好ましい。逆極性であるとトナーの摩擦帯電分布がブロードとなり、カブリ画像などの画像不良が生じやすくなり好ましくない。

【0026】添加剤としては、上記の条件を満たすものであればどのようなものでも良く、例えばストロンチウム、バリウム、希土類などの所謂ハードフェライト及びマグネタイトが挙げられ、銅、亜鉛、ニッケル、マンガ、マグネシウムなどのソフトフェライト、また結着樹脂に磁性金属粒子を分散させてなる磁性粒子分散型樹脂粒子なども用いられる。

【0027】中でも磁性粒子分散型樹脂粒子が特に好ましい。ハードフェライト、マグネタイト、ソフトフェライトは粒子自体が硬いため、クリーニングブレードのエッジ部にたまって転写残トナーの回収を行なう際に、ブレードの圧力により感光体に押さえつけられ、感光体表面を傷つけやすくなり、また感光体の削れも促進されるため耐久性も低下しやすくなり、一方、磁性粒子分散型樹脂粒子は、上記のような金属酸化物より形成される粒子より軟らかく、比重も小さいため、感光体への当接がソフトになり、感光体表面の傷の発生が抑制され、また感光体の削れも低減されるので高耐久性が実現される。

【0028】添加剤の製造方法は、上述の如き形状を有するものが得られる方法であればどのような方法であっても良いが、例えば後述するキャリアの製造方法が利用できる。但し所望の粒径及び形状のものを得るために、更に粉碎などの工程が追加されてもよい。

【0029】添加剤としては、同時に現像剤に含まれているキャリアと同じ組成を有する微粒子を使用することもできる。キャリアと同じ組成を有する微粒子を添加剤として使用すると、トナーに対する摩擦帯電極性、帯電量が同じであるため、カブリなどの画像不良が生じにくい。

【0030】また画像形成の開始時における該添加剤の含有量は、キャリアの体積を基準として0.5～15%であり、好ましくは2～10%である。添加剤の含有量が0.5%未満であると、クリーニング部において転写残トナーに対するクリーニング効果が十分に発揮されず、含有量が15%を超えると、添加剤が大量に感光体上に付着してしまい、耐久性が低下し、また画像上にも添加剤に由来するボチ画像が発生するようになる。

【0031】本願発明に係るキャリアとしては、例えば

ストロンチウム、バリウム、希土類などの所謂ハードフェライト及びマグネタイトが挙げられ、銅、亜鉛、ニッケル、マンガン、マグネシウムなどのソフトフェライト、また結着樹脂に磁性金属粒子を分散させてなる磁性粒子分散型樹脂粒子なども用いられる。中でも磁性粒子分散型樹脂キャリアが、所望の形状の粒子を容易に製造できるという点において好ましい。

【0032】銅亜鉛などのソフトフェライトは、例えば以下の様にして得られる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ を2:1:1のモル%になるように秤量し、ボールミルにて粉碎、混合し、分散剤、ビニル樹脂等の結着材及び水を加えてスラリーとした後、スプレードライヤーにより造粒操作を行ない、適宜、分級した後に約1100℃にて焼成を行う。得られた磁性粒子を解砕処理の後、分級を行ない、所望のキャリアが得られる。

【0033】磁性粒子分散型樹脂キャリアに関して以下に詳述する。

【0034】磁性粒子分散型樹脂キャリアに用いられる結着樹脂としては、ビニル系、スチレン系、アクリル系樹脂などの熱可塑性樹脂とフェノール系、メラミン系、エポキシ系樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられ、好ましくは耐久性、耐衝撃性、耐熱性に優れた熱硬化性樹脂であり、その中でも安価なフェノール樹脂がより好ましい。

【0035】該磁性粒子分散型樹脂キャリアに用いられる強磁性金属化合物粒子粉末としては、マグネタイト、マグヘマイト等の強磁性酸化鉄粒子粉末、鉄以外の金属(Mn, Ni, Zn, Mg, Cu等)を一種又は二種以上含有するスピネルフェライト粒子粉末、バリウムフェライト等のマグネトプランバイト型フェライト粒子粉末、表面に酸化被膜を有する鉄や鉄合金の微粒子粉末を用いることができる。好ましくはマグネタイト等の強磁性酸化鉄粒子粉末である。前記強磁性鉄化合物粒子の粒径は、0.02~5 $\mu\text{m}$ であることが望ましく、水性媒体中における分散と生成する球状複合体粒子の強度を考慮すれば、0.05~3 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。その形状は、粒状、球状、針状のいずれであってもよい。

【0036】また、強磁性金属化合物粒子粉末と混合して、非磁性金属酸化物粒子粉末を用いることもできる。非磁性金属酸化物粒子としては、キャリア粒子の抵抗を高抵抗にするために電気抵抗値が $10^{10}\Omega\text{cm}$ 以上のものが好ましく、例えば、酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、ヘマタイト、ゲーサイト及びイルメナイト等の微粒子粉末を用いることができる。強磁性鉄化合物粒子との比重差を考えると、ヘマタイト、酸化亜鉛、酸化チタン等が好ましい。

【0037】前記非磁性金属酸化物粒子の粒径は、0.05~10 $\mu\text{m}$ であることが望ましく、水性媒体中における分散と生成する複合体粒子の強度を考慮すれば、0.1~5 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。その形状

は、粒状、球状、針状のいずれであってもよい。

【0038】結着樹脂としてフェノール樹脂を使用する際、用いられるフェノール類としては、フェノール自体の他、*m*-クレゾール、*p*-tert-ブチルフェノール、*o*-プロピルフェノール、レゾルシノール、ビスフェノールA等のアルキルフェノール類、及びベンゼン核又はアルキル基の一部又は全部が塩素原子あるいは臭素原子で置換されたハロゲン化フェノール類等のフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられる。

【0039】またアルデヒド類としては、ホルマリン又はパラアルデヒドのいずれかの形態のホルムアルデヒド及びフルフラール等が挙げられるが、ホルムアルデヒドが特に好ましい。

【0040】アルデヒド類のフェノール類に対するモル比は、1~4が好ましく、特に好ましくは1.2~3である。アルデヒド類のフェノール類に対するモル比が1より小さいと、粒子が生成し難かったり、生成したとしても樹脂の硬化が進行し難いために、生成する粒子の強度が弱かったりする傾向があり、一方、アルデヒド類のフェノール類に対するモル比が4よりも大きいと、反応後に水性媒体中に残留する未反応のアルデヒド類が増加する傾向がある。

【0041】またフェノール類とアルデヒド類との反応は塩基性触媒の存在下において行われることが好ましく、用いる塩基性触媒としては、通常のレゾール樹脂製造に使用されているもの、例えば、アンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン及びジメチルアミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンイミン等のアルキルアミンが挙げられる。これら塩基性触媒のフェノール類に対するモル比は、0.02~0.3が好ましい。

【0042】前記フェノール類とアルデヒド類を塩基性触媒の存在下で反応させるに際し、共存させる強磁性鉄化合物粒子及び非磁性金属酸化物粒子粉末の量は、生成する球状複合体粒子の強度を考慮すると、フェノール樹脂に対して4~9.9倍であることがより好ましい。

【0043】本発明における強磁性鉄化合物粒子及び非磁性金属酸化物粒子は、表面処理することなくそのまま用いることができるが、あらかじめ親油化処理をしておいてもよい。なお、親油化処理がされていない強磁性鉄化合物粒子及び非磁性金属酸化物粒子を用いる場合には、懸濁安定剤として、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の親水性有機化合物やフッ化カルシウム等のフッ素化合物などを添加しておくことにより球形粒子が生成しやすくなる。

【0044】親油化処理は、強磁性鉄化合物粒子粉末等にシラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤等のカップリング剤を添加混合して被覆処理する方法又は界面活性剤を含む水性溶媒中に強磁性鉄化合物粒子等を分散させ、該粒子表面に界面活性剤を吸着させる方法等がある。なお、強磁性鉄化合物粒子及び非磁性金属

酸化物粒子は同時に親油化処理してもよく、別々に処理してもよい。また、どちらか一方にだけ親油化処理してもよい。

【0045】シラン系カップリング剤としては、疎水性基、アミノ基、エポキシ基を有するものがあり、疎水性基を有するシラン系カップリング剤としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシ)シラン等がある。

【0046】アミノ基を有するシラン系カップリング剤としては、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等がある。

【0047】エポキシ基を有するシラン系カップリング剤としては、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシラン等がある。

【0048】チタネート系カップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、等がある。

【0049】界面活性剤としては、市販の界面活性剤を使用することができ、強磁性鉄化合物粒子、非磁性金属酸化物粒子や該粒子表面に有する水酸基と結合が可能な官能基を有するものが望ましく、イオン性で言えばカチオン性、あるいはアニオン性のものが好ましい。

【0050】上記いずれの処理方法によっても本発明の目的を達成することができるが、フェノール樹脂との接着性を考慮するとアミノ基、あるいはエポキシ基を有するシラン系カップリング剤による処理が好ましい。

【0051】本発明における反応は、水性媒体中で行われるが、この場合の水仕込み量は、強磁性鉄化合物粒子粉末、非磁性金属酸化物粒子粉末、フェノール類及びホルマリン類の総量が30~95重量%になるようにすることが好ましく、特に、60~90重量%となるようにすることが好ましい。

【0052】結着樹脂として、フェノール樹脂を用いた磁性粒子分散型キャリアの作成方法を以下に示す。まず、フェノール類、ホルマリン類、水、強磁性鉄化合物粒子粉末及び非磁性金属酸化物粒子粉末を反応釜中に仕込み、十分に攪拌した後、塩基性触媒を加えて攪拌しながら昇温し、反応温度を70~90℃に調整し、フェノール樹脂を硬化させる。この時、球形度の高い球状複合体粒子を得るためにゆるやかに昇温させることが望ましい。昇温速度は、好ましくは0.5~1.5℃/分、より好ましくは0.8~1.2℃/分である。

【0053】硬化後の反応物を40℃以下に冷却し、得

られた水分散液を濾過、遠心分離等の定法に従って固液を分離した後、洗浄して乾燥することにより、強磁性鉄化合物粒子と非磁性金属酸化物粒子とをフェノール樹脂を結着樹脂として結合してなる球状のキャリア粒子が得られる。

【0054】該キャリア表面にはトナーの帯電量の調整、耐久によるキャリアへのトナー付着によるキャリア劣化を防止、感光体上の傷の発生や、感光体の削れを低減するために、キャリア表面に表面層を設けたほうが好ましい。

【0055】キャリアの被覆用に用いられる樹脂としては、スチレン、クロルスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等のα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステルビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類の単独重合体あるいは共重合体などが挙げられ、特に代表的な被覆用樹脂としては、導電性微粒子の分散性やコート層としての成膜性、生産性という点などから、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンが挙げられる。更にポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリオレフィン、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド等が挙げられる。

【0056】例えば、フッ素樹脂としては、例えばポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどと、他のモノマーが共重合した溶媒可溶の共重合体などが挙げられる。

【0057】また、シリコーン樹脂としては、例えば信越シリコーン社製KR271、KR282、KR311、KR255、KR155(ストレートシリコーンワニス)、KR211、KR212、KR216、KR213、KR217、KR9218(変性用シリコーンワニス)、SA-4、KR206、KR5206(シリコーンアルキッドワニス)、ES1001、ES1001N、ES1002T、ES1004(シリコーンエポキシワニス)、KR9706(シリコーンアクリルワニス)、KR5203、KR5221、(シリコーンポリエステルワニス)や東レシリコーン社製のSR210

0、SR2101、SR2107、SR2110、SR2108、SR2109、SR2400、SR2410、SR2411、SH805、SH806A、SH840等が用いられる。

【0058】また、親水基と疎水基を有する化合物であるカップリング剤で表面を被覆しても効果は現れる。

【0059】カップリング剤としてはチタネート系、アルミニウム系、シラン系カップリング剤等が挙げられ、トナーの摩擦帯電極性を制御するために、アミノ基やフッ素などの様々な官能基を導入してもよい。

【0060】表面層を有するキャリアの作成方法としてはキャリアコア粒子を浮遊流動させながらコート樹脂溶液をスプレーとコア粒子表面にコート膜を形成させる方法、及び、スプレードライ法、キャリアコア粒子とコート樹脂を含有する溶液とを混合し、剪断応力を加えながら、コート樹脂溶液の溶媒を徐々に揮発させ、コート膜を形成させる方法が挙げられる。

【0061】本発明に係るキャリアの飽和磁化値は $20 \sim 90 \text{ Am}^2/\text{kg}$ である事が好ましく、より好ましくは $30 \sim 75 \text{ Am}^2/\text{kg}$ である。飽和磁化値が $90 \text{ Am}^2/\text{kg}$ を越える場合には、キャリアの磁力による搬送性が増大し、トナーにかかる機械的な力が大きくなってトナーが破碎され劣化するおそれがある。また、飽和磁化値が $20 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 未満の場合、現像剤の搬送中に現像スリーブの表面より $10 \mu\text{m}$ 以上の粒子でもキャリアが離脱し、キャリア全体が感光体表面に付着して画像に欠陥を生じ、耐久性に難があるので好ましくない。

【0062】磁気特性の測定は、理研電子(株)製の振動磁場型磁気特性自動機録装置BHV-30を用いて行った。磁気特性値は10キロエルステッドの外部磁場を作り、そのときの磁化の強さを求める。キャリアは円筒状のプラスチック容器にキャリア粒子が動かないように十分密になるようにパッキングした状態に作製する。この状態で磁化モーメントを測定し、試料を入れたときの実際の重量を測定して、磁化の強さを求める。

【0063】本発明に係るキャリアは、電気抵抗値が $10^7 \sim 10^{16} \Omega \text{ cm}$ である。 $10^7 \Omega \text{ cm}$ 未満の場合、静電潜像上の電荷がキャリアを介して流れてしまい、画像が乱れる、または欠けたりし、キャリア全体が感光体表面に付着して画像に欠陥を生じ、耐久性に難があるので好ましくない。

【0064】キャリアの電気抵抗値測定方法は、図2に示すセルAに磁性粒子を充填し、該磁性粒子に接するよう電極21及び22を配し、該電極間に電圧を印加し、その時ながれる電流を測定することで得た。測定条件は、 $23^\circ\text{C}$ 、65%の環境で充填磁性粒子と電極との接触面積 $2 \text{ cm}^2$ 、厚み1mm、上部電極に10kg、印加電圧100Vである。

【0065】該キャリアの平均粒子径は $15 \sim 60 \mu\text{m}$ である事が好ましい。平均粒子径が $15 \mu\text{m}$ 未満のキャ

リアはキャリア付着が生じ画像不良が生じやすいので好ましくなく、 $60 \mu\text{m}$ を越えると、鮮明な画像を得ることができなくなるので好ましくない。特に、高画質を求める場合には $20 \sim 45 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0066】平均粒径の測定方法は、レーザー回折式粒度分布測定装置HEROS(日本電子製)を用いて $0.05 \sim 350 \mu\text{m}$ を32対数分割して測定し、体積分布の50%径をもって平均粒径とする。また、光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡をもちい、100個以上を無作為に抽出し、水平最大弦長をもって体積粒度分布を算出し50%平均径をもって平均径としてもよい。

【0067】キャリア、添加剤のトナーに対する摩擦帯電量、帯電極性の測定方法の測定装置概略図を図3に示す。図3において、30は測定サンプル、31は吸引機、32は測定容器、33はスクリーン、34はフタ、35は真空計、36は風量調節弁、37は吸引口、38はコンデンサー、39は電位計を示す。

【0068】測定方法は、 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度60%環境下、測定する試料を $0.04 \text{ kg}$ にトナー $0.028 \text{ kg}$ を加えた混合物を $50 \sim 100 \text{ ml}$ 容量のポリエチレン製の瓶に入れ、上記の環境下に1晩放置後、150回手振りで震盪する。次いで底に500メッシュのスクリーン33のある金属製の測定容器に前記混合物 $0.0005 \text{ kg}$ を入れ、金属製のふた34をする。このときの測定容器32全体の重量を測定し、 $W1 \text{ kg}$ とする。次に吸引機31(測定容器32と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口37から吸引し、風量調節弁36を調節して真空計35の圧力を $250 \text{ mmHg}$ とする。この状態で3分間吸引を行い、現像剤を吸引除去する。このときの電位計39の電位をV(ボルト)とする。ここでコンデンサー38の容量をC(mF)とする。また吸引後の測定機全体の重量を測定し $W2 \text{ kg}$ とする。この現像剤のトリボ値( $\text{mC}/\text{kg}$ )は通常以下の式のように計算される。

【0069】

$$\text{摩擦帯電量}(\text{mC}/\text{kg}) = CV / (W1 - W2)$$

但し、添加剤、キャリアの粒径が細かく、500メッシュのスクリーンでもメッシュを抜けてしまう場合には、メッシュを抜けたキャリア、添加剤についてはトナーの摩擦帯電量とキャンセルすると考え、補正を含んだ以下の式のように計算される。あらかじめ秤量されたキャリア、添加剤の質量をM1、トナーをM2とし、この混合物のうちM3を500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器22に入れたとき、  

$$\text{摩擦帯電量}(\text{mC}/\text{kg}) = CV / (M3 \times M2 / (M1 + M2))$$
 である。

【0070】キャリアの形状は、形状係数SF-1(C1)及びSF-2(C2)に関して、  
 $100 < C1 \leq 140$ 、 $100 < C2 \leq 130$



である。好ましくは

$$100 < C1 \leq 120 \quad , \quad 100 < C2 \leq 117$$

である。

【0071】キャリアの形状が上記の範囲であると、球形に近い場合、現像工程時の感光体への摺擦がソフトになり、感光体表面に傷をつけにくく、また感光体の削れも少なくなるため、優れた耐久性が得られる。

【0072】キャリアの形状が  $C1 > 140$ 、 $C2 > 130$  の場合には、キャリアの形状が異形になり、表面に凹凸を有するようになるため、現像工程時に感光体表面に傷をつけやすくなり、また感光体の削れも発生しやすくなる。

【0073】使用するトナーの球形度は、形状係数  $SF-1(T1)$  及び  $SF-2(T2)$  が下記式を満足する。

【0074】

$$100 < T1 \leq 140 \quad , \quad 100 < T2 \leq 130$$

更に

$$100 < T1 \leq 120 \quad , \quad 100 < T2 \leq 110$$

を満足することがよりいっそう好ましい。

【0075】トナーの形状の作用効果としては、トナーの流動性向上による帯電性の向上と共に、トナー粒子表面に対する感光体帯電部材の影響を低め、トナー粒子中に反応性低分子量成分の生成を抑えることである。トナー表面積のなるべく小さい球形が好ましい。トナーは重合合法により形成されたトナー粒子を用いることにより発明の効果を高めることが出来る。特に、トナー粒子表面部分を重合合法により形成されたトナーについては、分散媒中にプレトナー（モノマー組成物）粒子として存在させ、必要な部分を重合反応により生成するため、表面性については、かなり平滑化されたものを得ることが出来る。表面の平滑なトナーは、高い転写性を有しているため、廃トナーの低減化、高画質化を図ることができる。

【0076】さらには、低温定着システムに適応できるようにトナーにコア/シェル構造をもたせ、シェル部分を重合により形成されたようなトナーが好ましい。このコア/シェル構造の作用は、トナーの優れた定着性を損なうことなく耐ブロッキング性を付与できることは言うまでもなく、コアを有しないようなバルクとしての重合トナーに比較して、シェル部分のみを重合するほうが、重合工程の後の後処理工程において、残存モノマーの除去が容易に行われるためである。

【0077】低温定着のためにはコア部の主たる成分としては低軟化点物質が好ましく、ASTM D3418-8に準拠し測定されたDSC吸熱曲線におけるメイン極大ピーク値（融点）が、 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ を示す化合物が好ましい。極大ピークが $40^\circ\text{C}$ 未満であると低軟化点物質の自己凝集力が弱くなり、結果として高温オフセット性が低下する。一方、極大ピークが、 $90^\circ\text{C}$ を越えると定着温度が高くなる傾向にある。更に直接重合方法によ

りトナー粒子を得る場合においては、水系媒体中で造粒・重合を行うため極大ピーク値の温度が高いと主に造粒中に低軟化点物質が析出し造粒性が低下する。

【0078】極大ピーク値（融点）の温度の測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定を行う。

【0079】低軟化点物質としては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシャートロピッシュワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、エステルワックス及びこれらの誘導体又はこれらのグラフト/ブロック化合物等が挙げられる。

【0080】低軟化点物質はトナー粒子中へ5～30重量%添加することが好ましい。

【0081】トナー粒子には外添剤を付与することが好適である。トナー粒子表面を外添剤で被覆することにより、トナーとキャリア、あるいはトナー粒子相互の間に外添剤が存在することで現像剤の流動性が向上され、さらに現像剤の寿命も向上する。

【0082】外添剤としては、金属酸化物粉体（酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化錫、酸化亜鉛、など）、窒化物粉体（窒化ケイ素など）、炭化物粉体（炭化ケイ素など）、金属塩粉体（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど）、脂肪酸金属塩粉体（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど）、カーボンブラック、シリカ粉体、ポリテトラフロエチレン、ポリビニリデンフロライド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、シリコンの如き材料の微粉末が好ましい。上述した微粉末の個数平均粒径は $0.2 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。個数平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ を越えると流動性が低下し、現像及び転写時に画質が低下する。

【0083】外添剤の使用量は、トナー粒子100重量部に対し、好ましくは $0.01 \sim 10$ 重量部、より好ましくは、 $0.05 \sim 5$ 重量部が用いられる。外添剤は、単独で用いても、又、複数併用しても良い。外添剤は、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0084】外添剤は、BET法による窒素吸着によった比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良好である。

【0085】トナー粒子と外添剤との混合処理は、ヘンシェルミキサーの如き混合機を使用して行うことができる。このようにして得られたトナーは磁性コートキャリアと混合されて現像剤とされる。現像剤は、現像プロセスにも依存するが現像剤中のトナーの割合が $1 \sim 20$ 重量%、より好ましくは $1 \sim 10$ 重量%の範囲であることが現像容器中でのトナーへの帯電付与の点で好適であ

る。二成分系現像剤中のトナー摩擦帯電量は $5 \sim 100 \mu\text{C/g}$ の範囲であることが好適であり、最も好ましくは $5 \sim 60 \mu\text{C/g}$ である。

【0086】トナーを製造する方法としては、結着樹脂及び着色剤、その他の内添物を熔融混練し、混練物を冷却後粉碎分級する方法が挙げられる。トナーの結着樹脂としては、ポリスチレン；ポリ- $p$ -クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン誘導体から得られる高分子化合物；スチレン- $p$ -クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂；脂肪族多価アルコール、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジアルコール類及びジフェノール類から選択される単量体を構造単位として有するポリエステル樹脂；ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂が挙げられる。特にスチレン系樹脂およびポリエステル樹脂が好ましい。

【0087】トナーの製造方法としては、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報等に述べられている懸濁重合方法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法、又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法を用いトナーを製造する方法が挙げられる。

【0088】本発明においてはトナーの形状係数 $SF-1(T1)$ を $100 < T1 \leq 140$ 及び $SF-2(T2)$ を $100 < T2 \leq 130$ にコントロールでき、比較的容易に粒度分布がシャープで $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 粒径の微粒子トナーが得られる常圧下での、または、加圧下での懸濁重合方法によるトナーの製法が好ましい。

【0089】低軟化点物質をトナー粒子中に内包化せしめる方法としては、水系媒体中での材料の極性を主要単量体より低軟化点物質の方を小さく設定し、更に少量の極性の大きな樹脂又は単量体を添加せしめることで低軟化点物質を外殻樹脂で被覆したいわゆるコア/シェル構造を有するトナー粒子を得ることができる。トナーの粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用とする分散剤の種類や添加量を変える方法や

機械的装置条件例えばローラーの周速・パス回数・攪拌羽根形状等の攪拌条件や容器形状又は、水系媒体中での固形分濃度等を制御することにより所定のトナーを得ることができる。

【0090】トナーの外殻樹脂としては、スチレン-（メタ）アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体が挙げられる。重合法による直接トナーを得る方法においては、それらの単量体が好ましく用いられる。

【0091】具体的には、スチレン； $o$ （ $m$ ， $p$ ）-メチルスチレン、 $m$ （ $p$ ）-エチルスチレンの如きスチレン単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸オクチル（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアрил、（メタ）アクリル酸ベヘニル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き（メタ）アクリル酸エステル単量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、（メタ）アクリロニトリル、アクリル酸アミドの如きエン単量体が好ましく用いられる。

【0092】これらは、単独または一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版I I I-P139~192（John Wiley & Sons社製）に記載の理論ガラス転移温度（ $T_g$ ）が、 $40 \sim 75^\circ\text{C}$ を示すように単量体を適宜混合し用いられる。理論ガラス転移温度が $40^\circ\text{C}$ 未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性が低下し、一方 $75^\circ\text{C}$ を越える場合は定着点の上昇をもたらす、特にフルカラートナーの場合においては各色トナーの混色性が低下し、色再現性が低下し、更にOHP画像の透明性が低下する。

【0093】外殻樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更に低軟化点物質は溶解するがシェル用樹脂は溶解し得ない有機溶剤、例えばクロロホルム等を加え十分洗浄を行った後、テトラヒドロフラン（THF）に可溶した溶液をポア径が $0.3 \mu\text{m}$ の耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150Cを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定する方法がある。

【0094】得られた樹脂成分の数平均分子量（ $M_n$ ）は、好ましくは $5000 \sim 1000000$ であり、重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）は、 $2 \sim 100$ を示す外殻樹脂が好ましい。

【0095】コア／シェル構造を有するトナー粒子を製造する場合、外殻樹脂で低軟化点物質を内包せしめるため外殻樹脂の他に更に極性樹脂を添加せしめることが特に好ましい。極性樹脂としては、スチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。該極性樹脂は、シェル樹脂又は単量体と反応しうる不飽和基を分子中に含まないものが特に好ましい。仮に不飽和基を有する極性樹脂を含む場合においてはシェル樹脂層を形成する単量体と架橋反応が起き、特に、フルカラー用トナーとしては、極めて高分子量になり四色トナーの混色には好ましくない。

【0096】外殻構造を有するトナー粒子の表面にさらに重ねて重合法により最外殻樹脂層を設けても良い。

【0097】上述の最外殻樹脂層のガラス転移温度は、耐ブロッキング性のさらなる向上のため外殻樹脂層のガラス転移温度以上に設計されること、さらに定着性を損なわない程度に架橋されていることが好ましい。また、該外殻樹脂層には帯電性向上のため極性樹脂や荷電制御剤が含有されていることが好ましい。

【0098】外殻樹脂層を設ける方法としては、特に限定されるものではないが例えば以下のような方法が挙げられる。1. 重合反応後半、または終了後、反応系中に必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を溶解し、分散したモノマー組成物を添加し重合粒子に吸着させ、重合開始剤を添加し重合を行う方法。2. 必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を含有したモノマー組成物からなる乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を反応系中に添加し、重合粒子表面に凝集、必要に応じて熱等により固着させる方法。3. 必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を含有したモノマー組成物からなる乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を乾式で機械的にトナー粒子表面に固着させる方法。

【0099】本発明に用いられる黒色着色剤としてカーボンブラック、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。

【0100】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー 12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、等が挙げられる。

【0101】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には、C.

I. ピグメントレッド 2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254 が特に好ましい。

【0102】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。具体的には、C. I. ピグメントブルー 1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66 等が特に好適に利用できる。これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。

【0103】着色剤は、カラートナーの場合、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP 透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂 100 重量部に対し 1～20 重量部添加して用いられる。

【0104】トナーに用いられる荷電制御剤としては、公知のものが利用できる。カラートナーの場合は、特に、無色又は淡色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に本発明において直接重合方法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系媒体への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。

【0105】例えば、ネガ系荷電制御剤として、サリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸又はそれらの誘導体の金属化合物；スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物；ホウ素化合物；尿素化合物；ケイ素化合物；カリックスアレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が好ましく用いられる。該荷電制御剤は樹脂 100 重量部に対し 0.5～10 重量部が好ましい。しかしながら、荷電制御剤のトナー粒子への添加は必須ではない。

【0106】直接重合方法によりトナー粒子を生成する場合には、重合開始剤として、2，2′-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）、2，2′-アゾビスイソプロチロニトリル、1，1′-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2，2′-アゾビス-4-メトキシ-2，4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソプロチロニトリルの如きアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドペルオキシド、2，4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化化合物系重合開始剤が用いられる。

【0107】該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し 0.5～20 重量%添加され用いられる。重合開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、10 時間半減期温度を参考

に、単独又は混合し利用される。重合度を制御するための公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いる事も可能である。

【0108】トナーの製造方法として懸濁重合を利用する場合には、用いる分散剤として無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機系化合物としてはポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が挙げられる。これらは水相に分散させて使用される。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2～10.0重量部を使用する事が好ましい。

【0109】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中に高速攪拌下にて該無機化合物を生成させる事も出来る。例えば、リサ酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合する事で懸濁重合方法に好ましい分散剤を得る事が出来る。又これら分散剤の微細化のための0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン型、アニオン型又はカチオン型の界面活性剤が利用でき、例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが好ましく用いられる。

【0110】トナーの製造方法に直接重合方法を用いる場合においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造する事が可能である。単量体中に低軟化物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散させる。好ましくは単量体組成物からなる液滴な所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、耐久特性向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により回収

し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0111】トナーは分級して粒度分布を制御しても良く、その方法として好ましくは、慣性力を利用した多分割分級装置を用いる。この装置を用いることにより、本発明で好ましい粒度分布を有するトナーを効率的に製造できる。

【0112】本発明の画像形成方法について説明する。

【0113】本発明の画像形成方法は、導電性支持体上に感光層を有する感光体を帯電させる工程；像露光を行なうことにより該感光体上に静電潜像を形成する潜像形成工程；現像剤担持体に担持されたキャリア、トナー及び添加剤とを有する現像剤により該静電潜像を現像する現像工程；現像工程において現像されたトナー画像を転写材に転写する転写工程；転写工程後、感光体上に残余するトナーを、該感光体に圧接したクリーニングブレードにより回収するクリーニング工程；を有するものである。

【0114】帯電工程において、帯電部材としては、コロナ帯電器の如き感光体の表面に非接触で帯電を行なう非接触帯電部材、及び、ブレード、ローラー、及びブラシの如き感光体の表面に接触して帯電を行なう接触帯電部材のいずれも用いることができる。

【0115】潜像形成工程において、画像露光手段としては、レーザー及びLEDの如き公知の手段を用いることができる。

【0116】本発明の画像形成方法における現像工程は、現像スリーブ（現像剤担持体）とこれに内包されたマグネットローラのうち、例えばマグネットローラを固定して、現像スリーブのみを回転し、現像剤を現像スリーブ上で循環搬送し、現像剤にて感光体表面に保持された静電潜像を現像するものである。

【0117】現像工程においては、現像領域で現像バイアスを印加することが好ましい。印加する電圧が直流に交流電圧を重ねた電圧であることが特に好ましく、交流成分の電界により添加剤が感光体に付着しやすくなりクリーニングでのトナーの回収が良好に行われるようになる。印加する交流成分は1kVpp～3kVppであり、0.5kHz～3kHzであることが好ましい。1kVpp未満、及び0.5kHz未満では、添加剤が感光体に付着しにくくなり、クリーニング性が低下し、画像もカブリが発生しやすくなる。3kVpp、3kHzを越えるとリークによる画像不良が発生しやすくなる。

【0118】また感光体と現像剤担持体は、対向部において同方向に回転していることが好ましい。同方向であると添加剤が感光体に付着してクリーニング部に行きやすく、クリーニング助剤としての役割を果たしやすい。逆方向であると一旦、感光体に付着した添加剤が現像剤担持体に戻ることが多くなるため、クリーニング部へ行

きにくなり、添加剤を添加したことによる効果が小さくなる。

【0119】また現像方式としては、反転現像であることが好ましい。例えば負帯電性の感光体に負帯電性のトナーを用いた反転現像の場合、キャリアは正帯電性であり、添加剤の帯電性も正帯電であることが好まれ、また転写部においては正極性の電界がかけられる。この場合、感光体に付着した添加剤の帯電極性と転写部の電界が同一であるために感光体に付着した添加剤が転写材上に転写されにくく、画像不良が発生しにくくなり、また

クリーニング部で良好な転写残トナーの回収が行われる。

【0120】感光体としては公知のものが利用できる。例えば、アモルファスシリコンドラム、OPC感光体などが使用でき、中でもOPC感光体を使用した時に添加剤の効果がより高まる。OPC感光体は、表面が比較的軟らかいために、クリーニング部材を高い当接圧で接触させると表面が摩耗しやすく、傷がつきやすい。本発明においては、クリーニング部材の当接圧を低くしても、高いクリーニング性を発揮できるためOPC感光体に適した画像形成方法である。

【0121】転写工程において、転写手段としては、コロナ帯電器、転写ローラまたは転写ベルトが用いられる。

【0122】転写工程で転写されたトナー像は、定着工\*

(モノマー)	スチレン	160重量部
	n-ブチルアクリレート	40重量部
(着色剤)	ピグメントレッド202	8重量部
(荷電制御剤)	2, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のAl化合物	4重量部
(離型剤)	エステルワックス (軟化点75℃)	10重量部
(その他)	飽和ポリエステル樹脂	10重量部

【0128】上記処方のうち、着色剤とジ-tert-ブチルサリチル酸のAl化合物とスチレンだけをエバロマイルダール (荏原製作所製) を用いて予備混合を行った。次に上記処方すべてを60℃に加温し、溶解、分散して単量体混合物とした。さらに、60℃に保持しながら、開始剤2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 10重量部を加えて溶解し、単量体組成物を調整した。

【0129】前記ホモミキサーの2リットルフラスコ中で調整した分散媒体に、上記単量体組成物を投入した。60℃で、窒素雰囲気としたTKホモミキサーを用いて、10000rpmで20分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ60℃※

〔トナーの製造例 2〕

(樹脂)	スチレン-ブチルアクリレート共重合体 (共重合比80:20)	100重量部
(着色剤)	ピグメントレッド202	4重量部
(荷電制御剤)	2, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のAl化合物	

\*程において、加熱及び/又は加圧により転写材に定着される。

【0123】また、転写工程において転写されなかったトナーは、感光体の表面に当接したクリーニングブレードにより回収、除去される。クリーニングブレードとしては、一般に用いられているものが使用でき、例えばウレタンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム等を用いて製造されたものが挙げられる。

10 【0124】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例によって説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

【0125】まず本発明の画像形成方法に使用されるトナー、現像キャリアの材質、製造方法等を例示する。

【0126】〔トナーの製造例 1〕21用四つ口フラスコ中のイオン交換水710重量部に、0.1M-Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450重量部を投入し、60℃に加温した後、高速攪拌装置TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶液68重量部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散安定剤を含む水系分散媒体を得た。

【0127】一方、分散質として

※で6時間反応させた後、80℃で10時間重合させた。

【0130】重合反応終了後反応生成物を冷却し、塩酸を加えてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解し、濾過、水洗、乾燥することにより、体積平均径6μmの着色懸濁粒子を得た。

40 【0131】得られた着色懸濁粒子100重量部に対して、シリカ母体の表面をシランカップリング剤及びシリコンオイルで疎水化処理した疎水性シリカを1.7重量部外添し、トナー1を得た。得られたトナー1の形状係数を測定したところ、SF-1が115、SF-2が120であった。

【0132】

(離型剤) エステルワックス (軟化点75℃)

【0133】上記材料をあらかじめ混合し、二軸押し出し機にて130℃で熔融混練を行った。この熔融混練物をハンマーミルにて粗砕し、1mmメッシュパスのトナー粗砕物を得た。さらにこの粗砕物をジェット気流を利用した衝突式粉碎機で微粉碎した後、風力分級し、体積平均粒径9μmの着色粉2を得た。得られた着色粉100\*

現像剤製造例1)

フェノール

ホルマリン溶液

(ホルムアルデヒド約40%、メタノール約10%、残りは水)

γ-アミノプロピルトリメトキシシラン1重量%で親油化処理したマグネタイ

ト微粒子

(平均粒径0.24μm、比抵抗 $5 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ )γ-アミノプロピルトリメトキシシラン1重量%で親油化処理した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ヘマタイト) 微粒子(平均粒径0.60μm、比抵抗 $2 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ )

【0135】ここで用いたマグネタイト及び $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の親油化処理は、マグネタイト99重量部及び $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 99重量部のそれぞれに対して1重量部のγ-アミノプロピルトリメトキシシランを加え、ヘンシェルミキサー内で100℃で30分間、予備混合撹拌することによっておこなった。

【0136】上記材料および水11重量部を40℃に保ちながら、1時間混合を行った。このスラリーに塩基性触媒として28重量%アンモニア水2.0重量部、および水11重量部をフラスコに入れ、撹拌、混合しながら40分間で85℃まで昇温・保持し、3時間反応させ、フェノール樹脂を生成し硬化させた。その後、30℃まで冷却し、100重量部の水を添加した後、上澄み液を除去して、沈殿物を水洗し、風乾した。次いで、これを減圧下(5mmHg以下)に180℃で乾燥して、フェノール樹脂をバインダー樹脂としたマグネタイト微粒子含有の磁性キャリアコア粒子を得た。

【0137】この粒子を60メッシュ及び100メッシュの篩いによって、粗大粒子の除去をおこない、次いでコアング効果を利用した多分割風力分級機(エッポジェットラボEJ-L-3、日鉄鉱業社製)を使用して微粉除去及び粗粉除去をおこない、キャリア(A)を得た。

【0138】キャリア(A)は、平均粒径が30.6μm、形状係数SF-1が120、SF-2が115であり、飽和磁化値は $44 \text{Am}^2/\text{kg}$ 、電気抵抗値は $1 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 、トナー1及び2と摺擦することによって生じるトナーの帯電極性はマイナスであった。

【0139】このキャリア(A)を更に衝突式粉碎機を用いて粉碎し、平均粒径が5.8μm、形状係数SF-1が190、SF-2が180である添加剤(A)を得た。添加剤(A)の飽和磁化値は $44 \text{Am}^2/\text{kg}$ 、電気抵抗値は $3 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ であり、粒径が5μm以下

2重量部

3重量部

\*重量部に対して、疎水化処理したシリカ微粉末(平均粒径0.05μm)1.2部とをヘンシェルミキサーで混合し、トナー2を得た。得られたトナー2の形状係数を測定したところ、SF-1が170、SF-2が160であった。

【0134】

7.5重量部

11.25重量部

53重量部

35重量部

の粒子の割合は、体積基準で44%であった。

20 【0140】キャリア(A)100重量部に対して、置換基が全てメチル基であるストレートシリコン樹脂0.5重量部及びγ-アミノプロピルトリメトキシシラン0.025重量部を以下の方法でコートした。

【0141】トルエンを溶媒として上記シリコン樹脂組成物が10重量%になるようにキャリアコート溶液を作製した。このコート溶液を剪断応力を連続して印加しつつ溶媒を揮発させて粒子表面へのコートを行なった。表面をコートされたキャリアを140℃で2時間キュアし、解砕した後、100メッシュの篩で凝集した粗大粒子をカットし、キャリア(B)を得た。同様に添加剤(A)に対してもシリコン樹脂でコートを施し、添加剤(B)を得た。

30 【0142】キャリア(B)は平均粒径が31.0μm、形状係数SF-1が115、SF-2が110であり、飽和磁化値は $44 \text{Am}^2/\text{kg}$ 、電気抵抗値は $3.0 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ 、トナー1及び2と摺擦することによって生じるトナーの帯電極性はマイナスであった。添加剤(B)は平均粒径が5.8μm、形状係数SF-1が180、SF-2が175であり、飽和磁化値は $44 \text{Am}^2/\text{kg}$ 、電気抵抗値は $6.0 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ 、粒径が5μm以下の粒子の割合は、体積基準で42%であった。

【0143】キャリア(B)、添加剤(B)、トナー1を体積基準で100:2.5:7の割合で混合して現像剤(A)を作製した。

【0144】現像剤製造例2)上記のキャリア(A)、添加剤(A)、トナー1を体積基準で100:2.5:7の割合で混合して現像剤(B)を作製した。

50 【0145】現像剤製造例3)キャリア(A)を衝突式粉碎機を用いて粉碎し、平均粒径が2.6μm、形状係

数 SF-1 が 180、SF-2 が 160 である粒子を得た。この粒子に対して、現像剤製造例 1 と同様にして表面コートをし、添加剤 (C) を得た。添加剤 (C) に関する物性を表 2 に示す。

【0146】キャリア (B)、添加剤 (C)、トナー 1 を体積基準で 100 : 13 : 7 の割合で混合して現像剤 (C) を作製した。

【0147】現像剤製造例 4) キャリア (B)、添加剤 (C)、トナー 1 を体積基準で 100 : 18 : 7 の割合で混合して現像剤 (D) を作製した。

【0148】現像剤製造例 5) キャリア (B)、添加剤 (C)、トナー 1 を体積基準で 100 : 0.25 : 7 の割合で混合して現像剤 (E) を作製した。

【0149】現像剤製造例 6) キャリア (B)、添加剤 (C)、トナー 1 を体積基準で 100 : 0.7 : 7 の割合で混合して現像剤 (F) を作製した。

【0150】現像剤製造例 7) キャリア (B) の製造において、用いるマグネタイトの平均粒径を 0.1  $\mu\text{m}$  とし、硬化させる工程での攪拌力を調整する以外は同様にして、平均粒径が 6.4  $\mu\text{m}$ 、SF-1 が 110、SF-2 が 105 である添加剤 (D) を得た。添加剤 (D) の他の物性は表 2 に示す。

【0151】キャリア (B)、添加剤 (D)、トナー 1 を体積基準で 100 : 10 : 7 の割合で混合して現像剤 (G) を作製した。

【0152】現像剤製造例 8) キャリア (B) の製造において、ヘマタイトを除き、硬化させる工程での攪拌力を調整する以外は同様にして、キャリア (C) を得た。キャリア (C) の他の物性は表 1 に示す。

【0153】キャリア (C)、添加剤 (B)、トナー 1 を体積基準で 100 : 2.5 : 7 の割合で混合して現像剤 (H) を作製した。

【0154】現像剤製造例 9)

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 51.3 モル%

CuO : 25.6 モル%

ZnO : 23.1 モル%

【0155】以上をボールミルにて粉碎、混合し分散剤及び結着剤を水を加えスラリーとした後、スプレードライヤーにより造粒操作を行ない、分級した後に 1200℃にて焼成を行なった。得られた磁性粒子を解砕処理の後、分級を行い、キャリア (D) を得た。キャリア

(D) にキャリア (B) と同様のコートをし、キャリア (E) を作製した。

【0156】キャリア (E) は平均粒径が 27.4  $\mu\text{m}$ 、形状係数 SF-1 が 130、SF-2 が 121 であり、飽和磁化値は 65 Am<sup>2</sup>/kg、電気抵抗値は  $8 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ 、トナー 1 及び 2 と摺擦することによって生じるトナーの帯電極性はマイナスであった。またキャリア (D) を更に解砕して添加剤 (E) を得、さらに添加剤 (B) と同様のコートをし、添加剤 (F) を作製

した。添加剤 (E) 及び添加剤 (F) の物性を表 2 に示す。

【0157】キャリア (E)、添加剤 (F)、トナー 1 を体積基準で 100 : 10 : 7 の割合で混合して現像剤 (I) を作製した。

【0158】現像剤製造例 10) キャリア (D)、添加剤 (E)、トナー 1 を体積基準で 100 : 10 : 7 の割合で混合して現像剤 (J) を作製した。

【0159】現像剤製造例 11) キャリア (B) の製造において、コート材を 3-アミノプロピルメトキシシランのみとし、コート量をキャリア (A) 100 重量部当り 0.02 重量部とした以外は同様にして、キャリア (F) を得た。キャリア (F) の物性を表 1 に示す。

【0160】キャリア (F)、添加剤 (B)、トナー 1 を体積基準で 100 : 2.5 : 7 の割合で混合して現像剤 (K) を作製した。

【0161】現像剤製造例 12) キャリア (B) の製造において、ヘマタイトを用いずに、マグネタイトを 150 重量部とすること以外は同様にしてキャリア (G) を作製した。キャリア (G) の物性を表 1 に示す。

【0162】キャリア (G)、添加剤 (B)、トナー 1 を体積基準で 100 : 2.5 : 7 の割合で混合して現像剤 (L) を作製した。

【0163】現像剤製造例 13) キャリア (B) の製造において、マグネタイトの添加量を 2 重量部とし、ヘマタイトの添加量を 86 重量部としたこと以外は同様にしてキャリア (H) を作製した。キャリア (H) の物性を表 1 に示す。

【0164】キャリア (H)、添加剤 (B)、トナー 1 を体積基準で 100 : 2.5 : 7 の割合で混合して現像剤 (M) を作製した。

【0165】現像剤製造例 14) キャリア (B)、添加剤 (B)、トナー 2 を体積基準で 100 : 2.5 : 7 の割合で混合して現像剤 (N) を作製した。

【0166】現像剤製造例 15) 添加剤 (B) の製造において、コート材としてフッ素系樹脂 1 重量部を用いること以外は同様にして添加剤 (G) を作製した。キャリア (H) の物性を表 1 に示す。

【0167】キャリア (B)、添加剤 (G)、トナー 1 を体積基準で 100 : 2.5 : 7 の割合で混合して現像剤 (O) を作製した。

【0168】現像剤製造例 16) キャリア (B)、添加剤 (F)、トナー 1 を体積基準で 100 : 2.5 : 7 の割合で混合して現像剤 (P) を作製した。

【0169】現像剤製造例 17) キャリア (E)、添加剤 (B)、トナー 1 を体積基準で 100 : 2.5 : 7 の割合で混合して現像剤 (Q) を作製した。

【0170】現像剤製造例 18) キャリア (B)、トナー 1 を体積基準で 100 : 7 の割合で混合して現像剤 (R) を作製した。

【0171】現像剤製造例19) キャリア(E)の製造において、焼成温度を1050℃にし、コート材を3-アミノプロピルトリメトキシシランのみとし、処理量をコート前の粒子100重量部に対し、0.02重量部とした以外は同様にし、キャリア(I)を作製した。キャリア(I)の物性を表1に示す。

【0172】キャリア(I)、添加剤(B)、トナー1を体積基準で100:2.5:7の割合で混合して現像剤(S)を作製した。

【0173】現像剤製造例20) 添加剤(B)の製造において、衝突式粉碎機を調整する以外は同様にして、添加剤(H)を作製した。添加剤(H)の物性を表2に示す。

【0174】キャリア(B)、添加剤(H)、トナー1を体積基準で100:0.5:7の割合で混合して現像剤(T)を作製した。

【0175】現像剤製造例21) 添加剤(B)の製造において、衝突式粉碎機を調整する以外は同様にして、添加剤(I)を作製した。添加剤(I)の物性を表2に示す。

【0176】キャリア(B)、添加剤(I)、トナー1を体積基準で100:2:7の割合で混合して現像剤(U)を作製した。

【0177】現像剤製造例22) 添加剤(B)の製造において、衝突式粉碎機を調整する以外は同様にして、添加剤(J)を作製した。添加剤(J)の物性を表2に示す。

【0178】キャリア(B)、添加剤(J)、トナー1を体積基準で100:13:7の割合で混合して現像剤(V)を作製した。

【0179】現像剤製造例23) 添加剤(B)の製造において、衝突式粉碎機を調整する以外は同様にして、添加剤(K)を作製した。添加剤(K)の物性を表2に示す\*

表1. キャリアの物性

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	SF-1	SF-2	電気抵抗値 ( $\Omega\text{cm}$ )	飽和磁化値 ( $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	摩擦による トナーの 帯電極性
A	30.6	120	115	$1.0 \times 10^{12}$	44	マイナス
B	31.0	115	110	$3.0 \times 10^{10}$	44	マイナス
C	28.8	120	115	$5.0 \times 10^8$	49	マイナス
D	27.0	135	125	$6.0 \times 10^7$	65	マイナス
E	27.4	130	121	$8.0 \times 10^8$	65	マイナス
F	30.6	120	115	$1.0 \times 10^{12}$	44	マイナス
G	35.0	110	105	$5.0 \times 10^8$	60	マイナス
H	32.0	120	117	$5.0 \times 10^7$	10	マイナス
I	26.0	135	150	$6.0 \times 10^7$	65	マイナス

【0190】

\*す。

【0180】キャリア(B)、添加剤(K)、トナー1を体積基準で100:15:7の割合で混合して現像剤(W)を作製した。

【0181】現像剤製造例24) 添加剤(B)の製造において、衝突式粉碎機を調整する以外は同様にして、添加剤(L)を作製した。添加剤(L)の物性を表2に示す。

【0182】キャリア(B)、添加剤(L)、トナー1を体積基準で100:14:7の割合で混合して現像剤(X)を作製した。

【0183】現像剤製造例25) 添加剤(M) 粉碎マグネタイトを用いた。添加剤(M)の物性を表2に示す。

【0184】キャリア(B)、添加剤(M)、トナー1を体積基準で100:2:7の割合で混合して現像剤(Y)を作製した。

【0185】現像剤製造例26) キャリア(B)の製造において、マグネタイトの量を減らし、ヘマタイトの量を増やして量比を変更する以外は同様にして、添加剤(N)を作製した。添加剤(N)の物性を表2に示す。

【0186】キャリア(B)、添加剤(N)、トナー1を体積基準で100:4:7の割合で混合して現像剤(Z)を作製した。

【0187】現像剤製造例27) マンガン-亜鉛フェライト100重量部に対して、ストレートシリコーン樹脂2重量部を添加剤(B)と同様の方法でコートして添加剤(O)を作製した。添加剤(O)の物性を表2に示す。

【0188】キャリア(B)、添加剤(O)、トナー1を体積基準で100:2:7の割合で混合して現像剤( $\alpha$ )を作製した。

【0189】

【表1】

【表2】



表2. 添加剤の物性

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	SF-1	SF-2	電気抵抗値 ( $\Omega\text{cm}$ )	飽和磁化値 ( $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	摺擦による トナーの 帯電極性	5 $\mu\text{m}$ 以下 の割合 (%)
A	5.2	190	180	$3.0 \times 10^{12}$	44	マイナス	44
B	5.8	180	175	$6.0 \times 10^{12}$	44	マイナス	42
C	2.8	175	155	$9.0 \times 10^{12}$	44	マイナス	82
D	6.4	110	105	$5.0 \times 10^{14}$	44	マイナス	38
E	6.3	200	190	$2.0 \times 10^8$	65	マイナス	38
F	6.6	190	185	$4.0 \times 10^9$	65	マイナス	37
G	6.9	178	171	$8.0 \times 10^{12}$	44	プラス	42
H	0.8	170	150	$3.0 \times 10^{14}$	44	マイナス	99
I	1.5	163	150	$2.0 \times 10^{14}$	44	マイナス	94
J	7.6	200	185	$4.0 \times 10^{12}$	44	マイナス	33
K	8.8	200	185	$3.0 \times 10^{12}$	44	マイナス	26
L	7.8	200	180	$4.0 \times 10^{12}$	44	マイナス	28
M	1.8	180	170	$4.0 \times 10^{12}$	85	マイナス	95
N	6.3	175	168	$2.0 \times 10^{12}$	15	マイナス	39
O	3.1	190	185	$5.0 \times 10^7$	120	マイナス	75

【0191】

【表3】

31  
 表3. 現像剤の構成

現像剤	キャリア	添加剤	トナー	混 合 比 率		
				キャリア	添加剤	トナー
A	B	B	1	100	2.5	7
B	A	A	1	100	2.5	7
C	B	C	1	100	13	7
D	B	C	1	100	18	7
E	B	C	1	100	0.25	7
F	B	C	1	100	0.7	7
G	B	D	1	100	10	7
H	C	B	1	100	2.5	7
I	E	F	1	100	10	7
J	D	E	1	100	10	7
K	F	B	1	100	2.5	7
L	G	B	1	100	2.5	7
M	H	B	1	100	2.5	7
N	B	B	2	100	2.5	7
O	B	G	1	100	2.5	7
P	B	F	1	100	2.5	7
Q	E	B	1	100	2.5	7
R	B	—	1	100	—	7
S	I	B	1	100	2.5	7
T	B	H	1	100	0.5	7
U	B	I	1	100	2	7
V	B	J	1	100	13	7
W	B	K	1	100	15	7
X	B	L	1	100	14	7
Y	B	M	1	100	2	7
Z	B	N	1	100	4	7
α	B	O	1	100	2	7

【0192】実施例において使用した電子写真装置の概略図を図1に示す。

【0193】実施例で使用する電子写真装置としてレーザービームを用いた反転現像用としてデジタル複写機（キヤノン社製：BP55）を用意した。該装置の概略は、感光体の帯電手段としてコロナ帯電器を備え、現像手段として1成分ジャンピング現像方法を採用した1成分現像器を備え、転写手段としてコロナ帯電器、ブレードクリーニング手段、帯電前露光手段を備える。また、感光体帯電器及び、クリーニング手段、感光体は1体型のユニットとなっている。プロセススピードは180mm/sである。該装置を以下のように改造を施し2成分現像方式の画像形成装置とした。

【0194】現像方式を1成分のジャンピング現像から、2成分現像剤を使用する現像方式に改造した。現像剤については上述のキャリア及びネガ帯電性の非磁性トナーとを有する現像剤を用いた。トナーとキャリアは重量比で7：100の比率で混合した。

【0195】さらに、現像部分にマグネットローラーを

内包した直径16mm導電性非磁性スリーブを配し、現像用の磁気ブラシを形成し、磁気ブラシとして穂立ちさせるための非磁性の表面をブラスト処理したアルミニウム製の導電スリーブと、これに内包されるマグネットローラーを用い、該磁性粒子保持スリーブと感光体との間隙は約400μmとし、磁性粒子をスリーブ上にコートした。

【0196】現像剤担持体に担持された磁性粒子と感光体との間に幅約5mmの現像ニップが形成されるように調整し、該現像剤担持体を220mm/sの周速で180mm/sの周速にて回転する感光体に対し、対向部において同、逆方向の両者に回転するように改造した。さらにコロナ帯電器を用いた転写手段をローラー転写方式に変更し、感光体としてはネガ帯電性ドラムを用いた。

【0197】また、感光体表面の電位は該感光体を帯電させるコロナ帯電器の一次電圧、グリッド電圧を調整し、感光体上の表面電位が-500Vになるように設定し、潜像形成部の露光部での感光体の電位が-150Vになるように露光の露光強度を調節した。

【0198】現像バイアスは直流電圧のみ印加の場合は-350V(CD)とし、直流に交流成分重畳電圧の場合は直流成分(-350V)に1000V<sub>pp</sub>/3kHzの矩形波(AC)を重畳する。

【0199】さらに正規現像用の感光体としてポジ帯電性のアモルファスシリコンドラムを用意し、ポジ帯電性ドラム、ネガ帯電性トナーによる正規現像も行える様にした。

【0200】感光体表面の電位は該感光体を帯電させるコロナ帯電器の一次電圧、グリッド電圧を調整し、感光体上の表面電位が+500Vになるように設定し、潜像形成部の露光部での感光体の電位が+150Vになるように像露光の露光強度を調節した。

【0201】現像バイアスは直流電圧のみ印加の場合は+300V(CD)とし直流に交流成分重畳電圧の場合は直流成分(+300V)に1000V<sub>pp</sub>/3kHzの矩形波(AC)を重畳する。

#### 【0202】実施例1

現像剤としては現像剤1を使用し、画像形成装置には、感光体としてネガ帯電性ドラムを有し、感光体と現像剤担持体とが対向部において同方向に回転しており、直流に交流電圧を重畳した現像バイアスを印加したものをを用いた。

【0203】上記の条件により画出し試験を行ない、以下の如く評価をした。評価結果は表2に示す。

#### 【0204】初期評価

##### 1) 画像評価

ベタ黒、ベタ白画像の画出しを行ない画像上にもれたキャリアによる黒、白ボチ画像、キャリアからのリークによるリーク画像及びカブリ画像の評価を以下の評価基準に従い行なった。

A: 黒・白ボチ画像、リーク画像、カブリ画像が見られず優れた画像である。

B: 黒・白ボチ画像、リーク画像、カブリ画像はほとんど見られない。

C: 黒・白ボチ画像、リーク画像、カブリ画像がやや見られる。

D: 全面に黒・白ボチ画像、リーク画像、カブリ画像が発生している。

##### 【0205】2) 転写効率

10

転写効率の測定としてベタ黒画像の画出し中に感光体を停止させ、現像部と転写部との間及び転写部とクリーニング部との間における感光体上のトナーをテープに採取し、それを白紙上にテーピングしたもののマクベス濃度及びトナーの付着していないテープを白紙に貼ったもののマクベス濃度を測定した値を用いて、以下の式により転写効率を求めた。

$$\text{【0206】 転写効率 (\%) = [ \{ (M_d - T_d) - (M_t - T_d) \} / (M_d - T_d) ] \times 100}$$

M<sub>d</sub>: 現像部と転写部との間における感光体上のトナーのマクベス濃度

M<sub>t</sub>: 転写部とクリーニング部との間における感光体上のトナーのマクベス濃度

T<sub>d</sub>: テープを白紙に貼った場合のマクベス濃度

#### 【0207】耐久評価

##### 3) 筋画像

15℃/10%RHの条件下で、6%の文字原稿にてA4横送りで連続通紙1万枚の耐久画出し試験を行い、耐久後の画像でクリーニング不良による筋画像の発生を評価した。以下に評価基準を示す。

A: 筋画像が全く見られず優れた画像である。

B: 筋画像はほとんど見られない。

C: 筋画像がやや見られる。

D: 全面に筋画像が発生している。

#### 【0208】4) 感光体の表面観察

15℃/10%RHの条件下で、6%の文字原稿にてA4横送りで連続通紙1万枚の耐久画出し試験を行い、耐久後の感光体の表面を目視で観察し、削れ及び傷を調べた。

A: 削れ及び傷は未発生である。

B: 傷がわずかに発生している。

C: 削れ及び傷がやや見られる。

D: 削れ及び傷が全面に見られる。

#### 【0209】実施例2～22及び比較例1～8

表4に示した条件により、それぞれ画出し試験を行ない、実施例1と同様の評価を行なった。評価結果も表4に示す。

#### 【0210】

##### 【表4】

40

表4. 面出しの条件及び評価結果

	現像剤	現像方式	現像バイアス	現像剤担持体と感光体の回転方向	評 価 結 果			
					画像評価	転写効率	筋画像	感光体の表面観察
実施例1	A	反転	AC + DC	同方向	A	97	A	A
実施例2	B	反転	AC + DC	同方向	B	95	A	B
実施例3	C	反転	AC + DC	同方向	C	98	A	B
実施例4	F	反転	AC + DC	同方向	A	96	C	A
実施例5	H	反転	AC + DC	同方向	A	96	B	A
実施例6	I	反転	AC + DC	同方向	A	97	A	B
実施例7	J	反転	AC + DC	同方向	B	95	A	C
実施例8	K	反転	AC + DC	同方向	A	97	A	A
実施例9	L	反転	AC + DC	同方向	C	97	A	C
実施例10	M	反転	AC + DC	同方向	C	97	A	C
実施例11	O	反転	AC + DC	同方向	C	95	A	A
実施例12	P	反転	AC + DC	同方向	A	97	A	B
実施例13	Q	反転	AC + DC	同方向	A	97	A	A
実施例14	U	反転	AC + DC	同方向	B	98	C	A
実施例15	V	反転	AC + DC	同方向	B	96	B	B
実施例16	X	反転	AC + DC	同方向	A	97	C	A
実施例17	A	正転	AC + DC	同方向	B	97	A	A
実施例18	A	反転	DC	同方向	B	97	B	A
実施例19	A	反転	AC + DC	逆方向	A	97	B	A
実施例20	Y	反転	AC + DC	同方向	C	97	C	B
実施例21	Z	反転	AC + DC	同方向	C	96	A	C
実施例22	a	反転	AC + DC	同方向	C	87	C	A
比較例1	D	反転	AC + DC	同方向	D	98	A	C
比較例2	E	反転	AC + DC	同方向	A	93	D	A
比較例3	G	反転	AC + DC	同方向	A	97	D	A
比較例4	N	反転	AC + DC	同方向	A	90	A	A
比較例5	R	反転	AC + DC	同方向	A	92	D	A
比較例6	S	反転	AC + DC	同方向	A	97	A	D
比較例7	T	反転	AC + DC	同方向	A	98	D	A
比較例8	W	反転	AC + DC	同方向	D	94	B	D

## 【0211】

【発明の効果】上述した如く、高転写性を発揮する球形トナーを用いた場合でも、簡易で低コストなクリーニングブレードを使用して良好に転写残トナーをクリーニングでき、クリーニング不良による画像不良の発生が抑制された画像形成方法を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成方法を達成する画像形成装置の1例を示す概略的説明図である。

【図2】電気抵抗値測定装置の概略図である。

【図3】摩擦帯電量の測定に用いられる測定装置の概略図である。

## 【符号の説明】

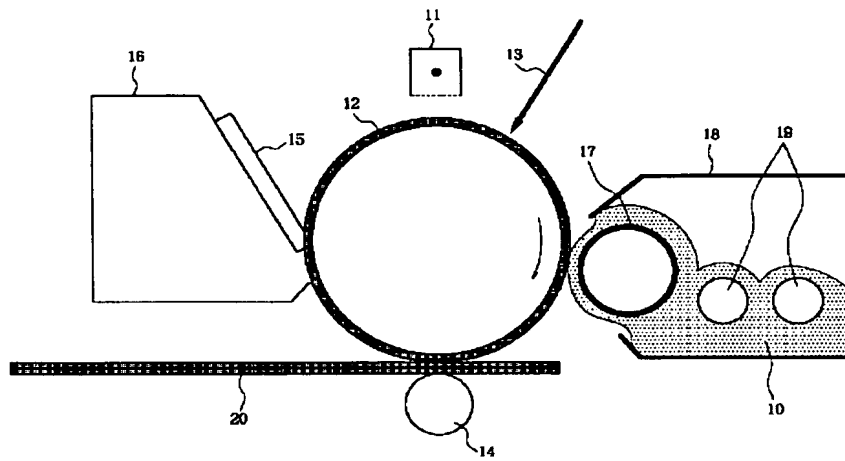
- 10 現像剤
- 11 コロナ帯電器
- 12 感光体
- 13 像露光
- 14 転写ローラー
- 15 クリーニングブレード
- 16 廃トナー容器

- 17 現像剤担持体
- 18 現像器
- 19 攪拌スクリュー
- 20 転写材
- 21、22 電極
- 23 ガイドリング
- 24 電流計
- 25 電圧計
- 26 定電圧装置
- 27 測定サンプル
- 28 絶縁物
- 30 測定サンプル
- 31 吸引機
- 32 測定容器
- 33 スクリーン
- 34 ふた
- 35 真空計
- 36 風量調節弁
- 38 コンデンサー
- 39 電位計

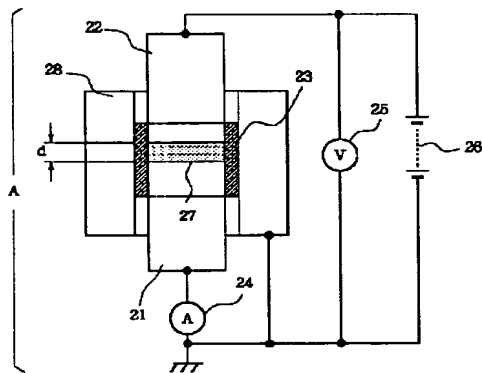
30

40

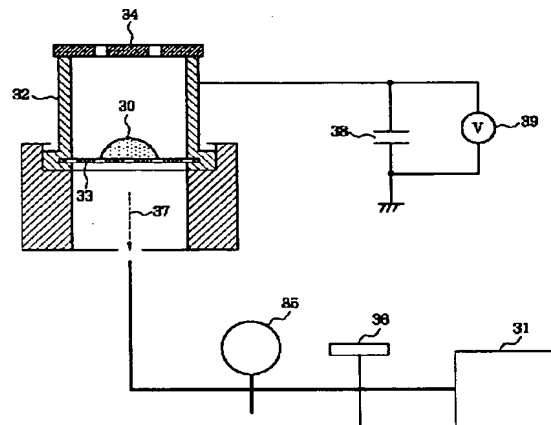
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 15/08  
21/10

識別記号  
5 0 7

F I  
G 0 3 G 9/10  
15/08  
21/00

ターマコード (参考)

3 3 1  
5 0 7 L  
3 1 8

BEST AVAILABLE COPY

F ターム(参考) 2H005 AA08 AA15 AB02 AB06 BA03  
BA06 BA15 CB03 DA07 EA01  
EA02 EA05  
2H034 BA00 BF00  
2H073 AA05 BA02 BA04 BA13 BA43  
CA03  
2H077 AB02 AB14 AB15 AB18 AD06  
AD36 AE06 DB08 EA03 EA11  
GA17